

PROJEKTBERICHT

# Hybride Technologien und Werkstoffe für die Herstellung von Feingussformen und Tiegeln für den Feinguss von Titanlegierungen

Das Schmelzen und Feingießen von Titanlegierungen und anderen hochreaktiven und hochschmelzenden Legierungen stellt eine Herausforderung für die Entwicklung von Formen aus keramischen Werkstoffen dar. Durch die heftige Reaktion bildet sich bei Titanlegierungen eine sauerstoffangereicherte Aufhärtung auf der Oberfläche. Diese sog.  $\alpha$ -case-Schicht verschlechtert die mechanischen Eigenschaften der Legierung erheblich. Durch die Forschungsarbeit an neuen Formschaalen- und Tiegelsystemen auf Basis von  $\text{CaZrO}_3$  wurden bereits im Vorgängerprojekt IGF 18598 BG deutliche Fortschritte bei der Reaktionsminimierung gemacht. In diesem Projekt sollte die Formschaalenherstellung verfeinert und für höhere Ansprüche angepasst werden. Dazu wurden die verfügbaren Technologien Replica und Alginat für die Formschaalenherstellung modifiziert und weiterentwickelt.

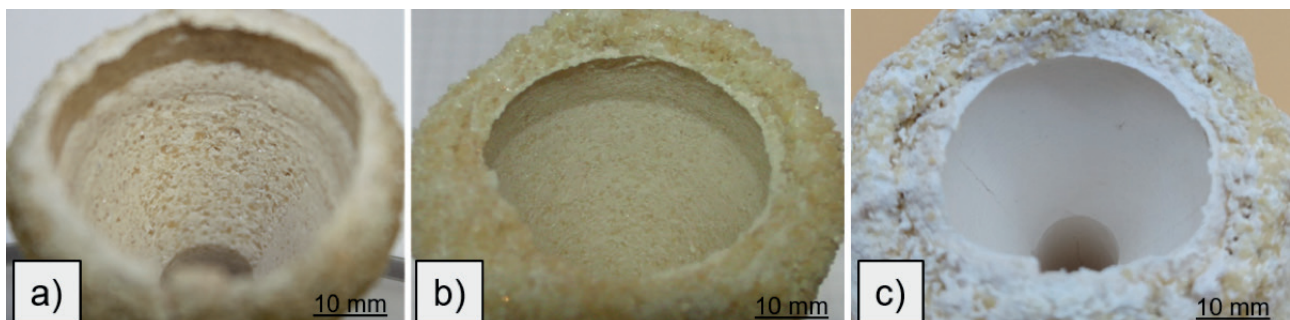
### Formschaalenherstellung für den Feinguss

Die Replica-Technologie im herkömmlichen Sinne umfasst das Beschichten eines porösen Schwammes, die Entfernung des überschüssigen Schlickers und einen keramischen Brand, wobei die Beschichtung mittels Sprühen oder Zentrifugieren erfolgt. Zielanwendung der resultierenden oxidkeramischen Filter ist die Metallschmelzefiltration. Die Alginat-Technologie bietet ähnliche Möglichkeiten der Verwendung verschiedener Beschichtungsverfahren und nutzt dabei zusätzlich die Verfestigung von Schichten durch Alginat-Gelierung. Das Polysaccharid Alginat bewirkt in Kontakt mit einer Verfestigungslösung mit zweiwertigen Kationen (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) eine Einlagerung der Kationen in die Alginatstruktur. Dies ist mit einer Festigkeitssteigerung verbunden und wurde bereits zur Herstellung hochfester (Hohl-)Kugeln aus einem Metall-Keramik-Verbundwerkstoff genutzt. Für Feingussformschaalen wurden funktionale feinkörnige Beschichtungsschlicker mittels Replica- und Alginat-Technologie hergestellt und rheologisch für das Sprü-

hen und Zentrifugieren optimiert. Diese Schlicker bildeten die Primärschicht auf dem Wachsmodell zur Abbildung feiner Konturen. In Kombination mit nachfolgenden grobkörnigeren Tauchsichten wurden korrosions- und thermoschockbeständige Feingussformen mit verbesserter Oberflächengüte erzeugt. Abbildung 1 zeigt verschiedene Formschaalentypen, die sich vor allem in der Feinheit der Frontschicht unterscheiden. Die Formschaalen a) und b) sind im Tauchverfahren mit unterschiedlichen Schlickern hergestellt, die Frontschicht von c) mit der modifizierten Alginat-Technologie.

Beide Technologien weisen spezifische Vor- und Nachteile auf. Die Alginat-Gelierung führte zu einer deutlichen Verbesserung der Schichtqualität und Abriebfestigkeit gesprühter Schichten, die Replica-Technologie rheologisch bedingt zu einer besseren Schichtqualität und Homogenität zentrifugierter Schichten. Im Vergleich zur Replica-Technologie war im Anschluss an die Alginat-Gelierung eine Besandung möglich, wodurch der Übergang zu nachfolgenden Schichten verbessert wird. Für die Beschichtung von Frontschichten für komplexe Feingussformschaalen erwies sich das Sprühen mittels Alginat-Technologie als sehr vielversprechend.

Tabelle 1 stellt die wichtigsten Eigenschaften der Replica- und der Alginat-Technologie gegenüber. Im Vergleich zur Replica-Technologie (AP2) waren das Schichtgewicht und die Schichtdicke erhöht, wahrscheinlich aufgrund des für die Gelierung notwendigen hohen Alginatgehalts von 0,3% im Vergleich zu den geringeren Xanthangehalten der Replica-Schlicker. In den neu entwickelten Formschaalen wurde Titan erfolgreich abgegossen: Das Brillenscharnier in Abbildung 2 weist eine hohe Detailtreue auf. Sogar die Rillen des Wachsmodells sind gut auf der Oberfläche erkennbar. Weitere Abgüsse umfassten Teile aus dem Schmuckbereich, sowie technische Bauteile wie Turbinenräder.



Tab. 1 | Innere Oberflächen verschiedener gesinterter Feingussformen: a)  $S_1$ -Frontschicht (1500°C), b)  $S_{0,5}$ -Frontschicht (1500°C), c) Alginat-schlicker-Frontschicht (1200°C)

	Replica-Technologie (B) [AP2]		Alginate-Technologie (180327)	
	Sprühen	Zentrifugieren	Sprühen	Zentrifugieren
Schichtdicke (mm)	0,04 ± 0,02	0,08 ± 0,03	0,10 ± 0,04	0,17 ± 0,05
Schichtgewicht (g)	0,33 ± 0,10	0,82 ± 0,07	0,63 ± 0,07	1,58 ± 0,25
Schichthaftung	--	++	+	-
Schichtzusammenhalt	-	++	++	++
Homogenität	+	++	+	--
Nachfolgende Besandung	nicht möglich, da zu trocken		möglich	
Komplexe Geometrien	++	-	++	--

Tab. 1 | Wichtige Eigenschaften der Replica- und der Alginate-Technologien



Abb. 2 | Brillenscharnier direkt nach dem Ausbetten. Abgüsse fanden mit Replica-Formschalen statt. Die Oberflächenqualität und Detailgüte ist sehr gut. Stellenweise sind Fahnen zu erkennen, die durch Fehler in der Frontschicht entstanden sind

Parallel zur Entwicklung der neuen Formschalen wurde eine Optimierung des Tauchverfahrens durchgeführt, das im Vorgängerprojekt entwickelt wurde und bei den neuen Verfahren auch weiterhin Anwendung findet. Diese Prozessoptimierung beinhaltete eine kritische Überprüfung aller Schritte vom Schlicker bis zur Formschale und die Identifizierung möglicher Fehlerquellen:

1. Auswirkungen des Pulvers auf die Schlickerkonsistenz
2. Anpassung der Schlickerkonsistenz an die Anforderungen beim Tauchbeschichten
3. Auswirkungen der Trocknungsregime
4. Auswirkungen des Auswachsregimes auf Risse in den Formschalen
5. Auswirkungen der Sinterparameter auf Risse und Fehlstellen in der Formschale

### Tiegelentwicklung für den Feinguss

Trotz zahlreicher Bemühungen, ein geeignetes keramisches Tigelmaterial zu entwickeln, ist das energieintensive Schmelzen in wassergekühlten Kupfertiegeln mittels Lichtbogen-schmelzverfahren noch immer Stand der Technik. Neben der geforderten thermodynamischen Stabilität gilt eine geringe Aktivität, d.h. eine geringe Löslichkeit der Elemente in der Titanschmelze, als wesentliches Kriterium für die Eignung feuerfester Werkstoffe als Tiegel- oder Formschalenmaterial.

Weiterhin ist ein niedriger Dampfdruck der metallischen Elemente über dem keramischen Oxid notwendig. Weitere geforderte Eigenschaften sind hohe Thermoschockbeständigkeit und Kriechbeständigkeit, geringe Kosten, gute Verfüg- und Verarbeitbarkeit und Umweltverträglichkeit. Zahlreiche Forschungsarbeiten identifizierten die Keramik Calciumzirkonat ( $\text{CaZrO}_3$ ) als potentiellen Tiegelwerkstoff. Im Vorgängerprojekt wurden silikatfreie und korrosionsbeständige Formen auf Basis von  $\text{CaZrO}_3$  erfolgreich entwickelt. Eine weitere Erhöhung der Korrosions- und Thermoschockbeständigkeit insbesondere der Tiegel durch  $\text{CaTiO}_3$ -Zugabe zum  $\text{CaZrO}_3$ -Werkstoff war ein weiteres Projektziel. Durch die Mischung zweier Materialien mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten kann ein thermoschockbeständiges Mikrorissnetzwerk generiert werden. Zudem sind die Zirkoniumaktivität und die Kosten des Materials geringer. Allerdings ist  $\text{CaTiO}_3$  mit einem geringeren Schmelzpunkt ( $T_s = 1910^\circ\text{C}$ ) nicht so kriechbeständig wie  $\text{CaZrO}_3$  und sollte deshalb nur anteilig eingesetzt werden.

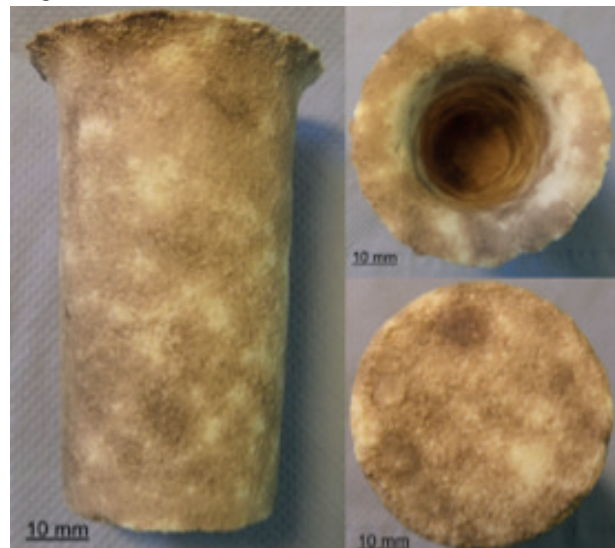


Abb. 3 | Isostatisch mit 150 MPa gepresste und gesinterte Tiegel. Auf-, Seiten- und Bodenansicht des  $\text{CaZrO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$ -Mischtiegels Versatz CT15

Die Tiegel aus  $\text{CaZrO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$ -Mischungen wurden mittels kalisostatischem Pressen für den Einsatz in der Kippgussanlage hergestellt (siehe Abb. 3). Durch Hinzugabe von in-situ  $\text{CaTiO}_3$  wurde eine weitere Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit erreicht, sodass die Tiegel vier Abgüssen standhielten. Die Gießversuche mit Ti-G5 zeigten, dass neben dem passenden Werkstoff die Gießparameter entscheidend sind für eine gute Gussqualität. Als wichtige Faktoren für

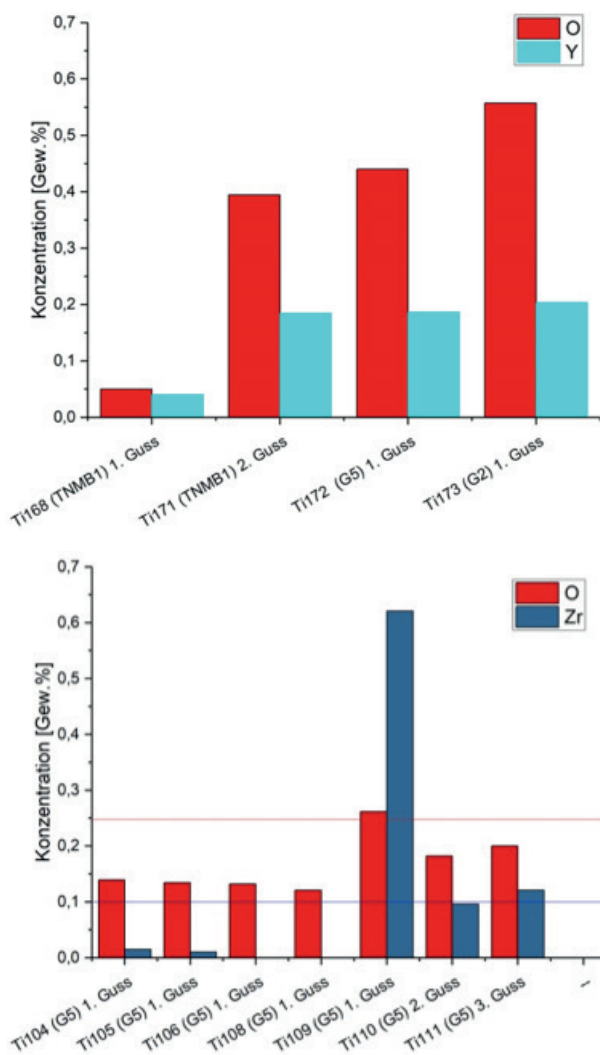


Abb. 4 | Verunreinigungen durch  $Y_2O_3$ -beschichtete Tiegel im Vergleich zu massiven  $CaZrO_3$ -Tiegeln. Oben:  $Y_2O_3$ -Tiegel mit ca. 80g Metall bei Gießversuchen; unten:  $CaZrO_3$ -Tiegel mit ca. 120 g Metall bei Gießversuchen. Die Versuche erfolgten an der VTC200VTi

den Grad an Verunreinigungen stellten sich die Überhitzung der Schmelze und die Zeit der Flüssigphase im Tiegel (Expositionszeit) heraus. Es muss ein bestimmtes Prozessfenster eingehalten werden, um die Reaktionen so gering wie möglich zu halten. In Abbildung 4 sind GDOES-Messungen von Abgüssen aus verschiedenen Tiegeln graphisch aufgetragen. Im Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen Tiegel mit modifizierter  $Y_2O_3$ -Beschichtung zeigen die selbst produzierten Tiegel deutlich geringere Konzentrationen an Sauerstoff und

dem jeweiligen Refraktärmetall. In Bezug auf die drei Hauptkriterien Reaktion, Formfüllung und Porosität wurden für zwei Anlagentypen (Zentrifugalgieß- und Kippgießanlage) Prozessparameter entwickelt, die gute, reproduzierbare Ergebnisse zeigen.

Um eine universelle Verwendbarkeit der Tiegel zu überprüfen wurden neben Titan Grade 5 noch weitere hochschmelzende und -reaktive Legierungen und Metalle wie Zr, Pt, NiTi und Co-Legierungen getestet. Die Ergebnisse sind sehr vielversprechend, da der jeweils verwendete Tiegel den Temperaturen standhielt und die Abgüsse nur geringe Verunreinigungen aufwiesen.

Optimierungspotential und Forschungsbedarf gibt es noch bei der Schichtstabilität der Frontschicht von Replica- und Alginat-Formschalen. Durch unterschiedliche Sinterschrumpfung kam es zum Abblättern der feinkörnigen Frontschichten, was zu Keramikanhaftungen und Einschlüssen bei den Abgüssen führen kann. Die Prüfungen der Maßhaltigkeit und der mechanischen Eigenschaften an verschiedenen Gussteilen brachten gute Ergebnisse in Bezug auf die industriellen Anforderungen. Die Vorgaben nach ASTM B367-09 konnten teilweise erfüllt werden. Die ablaufenden Reaktionen zwischen Titan und  $CaZrO_3$  wurden bei Tiegel und Formschalen untersucht. Die aus den Gießversuchen und Analysen der Gussteile (Tiegel, Formschale und Abguss) gewonnenen Informationen dienen der Entwicklung eines Reaktionsschemas. Dieses erlaubt ein besseres Verständnis der Ursachen und Herkunft von Verunreinigungen in den Abgüssen.

#### Danksagung

Das Vorhaben 18293 BG der Forschungsvereinigung Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem) wurde über die AIF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

PROJEKT: IGF 18293 BG

LAUFZEIT: 1.1.2017 – 28.2.2019

#### Projektbegleitender Ausschuss

Imerys Fused Minerals Laufenburg GmbH | Indutherm Gießtechnologie GmbH | Le Marchant | Nonnenmacher GmbH & Co. KG  
NRU GmbH | OBE - Ohnmacht & Baumgärtner GmbH & Co. KG | Porzellanfabrik Hermsdorf GmbH | Titanfactory GmbH  
Viktor Hegedüs GmbH | Forschungsvereinigung Feuerfest e.V.

#### Forschungspartner

IKGB | Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik an der TU Bergakademie Freiberg | Agricolastraße 17 | 09596 Freiberg

#### Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd  
Dr. Ulrich Klotz, +49 7171 1006-700, klotz@fem-online.de | B. Eng. Florian Bulling, +49 7171 1006-722, bulling@fem-online.de